HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

W3007-01 CB

Patent number:

JP2002283744

Publication date:

2002-10-03

Inventor:

FUKUCHI CHUICHI; SUMIKAWA NAOMI; KANEKO

TOSHIO

Applicant:

JUJO PAPER CO LTD

Classification:
- international:

B41M5/26; B41M5/30; C07C311/16; C07C311/21;

C07C317/42; B41M5/26; B41M5/30; C07C311/00; C07C317/00; (IPC1-7): B41M5/30; B41M5/26;

C07C311/16; C07C311/21; C07C317/42

- european:

Application number: JP20010088222 20010326 Priority number(s): JP20010088222 20010326

Report a data error here

Abstract of JP2002283744

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat sensitive recording material having high preservability to a plasticizer or the like in which a recording sensitivity is enhanced. SOLUTION: This heat-sensitive recording material containing a urethane urea compound represented by formula 1 as a developer contains at least compounds represented by formula 2 [wherein, R1 is a halogen atom or 1-6C alkyl group, m is an integer of 0-2, R2 is an unsubstituted or substituted phenyl group or benzyl group, and as substituted groups, the halogen atom, halogen substituted alkyl group or 1-6C alkyl group] as an intensifier, and the intensifier of 0.01-2 pt. to 1 pt. of the developer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

```
(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2002-283744(P2002-283744A)
(43)【公開日】平成14年10月3日(2002. 10. 3)
(54)【発明の名称】感熱記録体
(51)【国際特許分類第7版】
  B41M 5/30
       5/26
  C07C311/16
     311/21
      317/42
[FI]
  C07C311/16
      311/21
      317/42
              108
  B41M 5/18
              101 C
【審査請求】未請求
【請求項の数】1
【出願形態】OL
【全頁数】13__
(21)【出願番号】特願2001-88222(P2001-88222)
(22)【出願日】平成13年3月26日(2001. 3. 26)
(71)【出願人】
【識別番号】000183484
【氏名又は名称】日本製紙株式会社
【住所又は居所】東京都北区王子1丁目4番1号
(72)【発明者】
【氏名】福地 忠
【住所又は居所】東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社商品研究所内
(72)【発明者】
【氏名】澄川 直美
【住所又は居所】東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社商品研究所内
(72)【発明者】
 【氏名】金子 利雄
【住所又は居所】東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社商品研究所内
 (74)[代理人]
 【識別番号】100089406
 弁理士】
 【氏名又は名称】田中 宏 (外2名)
 【テーマコード(参考)】
 2H026
 4H006
 【Fターム(参考)】
 2H026 AA07 BB24 DD02 DD19 DD45 DD53
 4H006 AA01 AA03 AB93 TA02 TB13 TC34
```

(57)【要約】 【課題】可塑剤等に対する高い安定性を有する感熱記録体において、記録感度を大幅に向上させた感熱記録体の提供

【化2】

$$SO_2NH - R_2 \qquad (2)$$

(式中、 R_1 はハロゲン原子或いは炭素数1~6のアルキル基を表し、mは0~2の整数を表す。また、 R_2 は、無置換或いは、置換されたフェニル基もしくは、ベンジル基を表し、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基或いは炭素数1~6のアルキル基を表す。)

【特許請求の範囲】 【請求項1】支持体上に、無色ないし淡色の塩基性無色染料と有機顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層が有機顕色剤として下記一般式(1)で表されるウレアウレタン化合物を含有し、且つ増感剤として下記一般式(2)で表される化合物を顕色剤1部に対して0.01~2部の割合で少なくとも1種類含有することを特徴とする感熱記録体。

$$\begin{array}{c} \text{(At2)} \\ \text{(R1)m} \end{array} \qquad \text{(2)}$$

(式中、 R_1 はハロゲン原子或いは炭素数1~6のアルキル基を表し、mは0~2の整数を表す。また、 R_2 は、無置換或いは、置換されたフェニル基もしくは、ベンジル基を表し、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基或いは炭素数1~6のアルキル基を表す。)

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた発色画像の保存安定性を有し、尚かつ発色感度にも優れた感熱記録体に 関するものである。

[0002]

【従来技術】一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の塩基性無色染料とフェノール性化合物等の有機顕色剤とを、それぞれ微細な粒子に磨砕分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗料を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。感熱記録体は、ファクシミリ、コンピューターの端末プリンター、自動を元後、計測用レコーダー等に広範囲に使用されている。近年、記録等に の多様化や高性能化の進展に伴って高速印字及び高速の画像形成も可能となってきており、感熱記録体の記録感度に 対してより優れた品質が求められている。

別してより優々にた品質が不められている。 【0003】この要求を満たす方法として、染料と顕色剤にさらに増感剤を併用することが提案されている。例えば顕色剤が ビスフェノールAに代表されるフェノール系化合物からなる場合、pーベンジルビフェニル(特開昭60ー82382号)、pー ベンジルオキシ安息香酸ベンジル(特開昭57-201691号)、ベンジルナフチルエーテル(特開昭58-87094号)等 が好角な対象剤として使用されている。 増感剤といるとまず増感剤が溶融し、それが塩基性特別な び顕色剤を溶かし込むことによって両者が分子レベルで混じり合い発色反応が誘発されるので、用いる増感剤と塩基性染料や顕色剤についての検討が重要となる。

【0004】とりわけ増感剤等で記録感度を向上させた場合、記録画像の保存安定性が維持できないことが多い。具体的 【0004】とりわけ増感剤等で記録感度を向上させた場合、記録画像の保存安定性が維持できないことが多い。具体的には、皮脂成分が付着したり、塩ビフィルム等のラップフィルムに含まれる可塑剤(DOP、DOA等)と接触すると画像濃度の著しい低下や消色が起こる等の欠点が依然として残されていた。更に近年にいたっては、記録画像に信頼性を必要とされるラベル等の分野への使用が増加するに伴い、包装材等に含まれる可塑剤、油脂類等に対して高い保存安定性を示す記録材料が求められている。これまで、様々な染料、顕色剤、或いは保存安定剤等種々の助剤を使用した感熱記録体の提案がなされているが、充分に満足できるものは見出されていない。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ウレタンウレア化合物を顕色剤として用いることで可塑剤等に対する 高い安定性を有する感熱記録体において、記録感度を大幅に向上させた感熱記録体を提供しようとするものである。 [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記性能を有する感熱記録体を開発するために鋭意検討を重ねた結果 ウレアウレタン化合物を顕色剤として用い、これにアミノスルホニル基(-SO₂NH-)を有する芳香族化合物を増感剤と 、て用いることにより、記録感度を大幅に向上させることに成功し本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、**支** して用いることより、記録窓及を入間に関土できることに成めてかれただとって主づた。すなわら、本発明は、文持体上に、無色ないし淡色の塩基性無色染料と有機顕色剤とを主成分として含有する感熱発色層を設けた感熱記録体に於いて、該感熱発色層が有機顕色剤として下記一般式(1)で表されるウレタンウレア化合物を含有し、かつ増感剤として下記一般式(2)で表される物を下記一般式(1)で表される顕色剤1部に対して0.01~2部の割合で少なくともないなくとも 1種類含有することにより達成された。

[0007] 【化3】

[0008]
$$[4t4]$$

$$= SO_2NH - R_2 \qquad (2)$$

【0009】(式中、R,はハロゲン原子或いは炭素数1~6のアルキル基を表し、mは0~2の整数を表す。また、R。は、無 置換或いは、置換されたフェニル基もしくは、ベンジル基を表し、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル

[0011] 【化5】

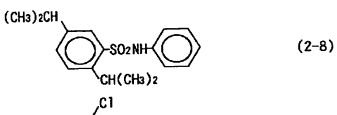
【0012】本発明では、増感剤として一般式(2)によって表される少なくとも1種類の化合物を用いる。一般式(2)において、R₁及びR₂は増感効果を阻害しないような置換基であればよく、このような置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基或いは炭素数1~6のアルキル基等が挙げられる。一般式(2)で表される化合物を具体的に例示すると以下に示す(2-1)~(2-28)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でもウレタンウレア化合物の顕色剤と使用した時の効果が良好で比較的入手し易いことから(2-1)、(2-2)、(2-15)或いは、(2-16)等が好ましく用いられる。【0013】

$$CH_3 - \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\rangle - SO_2NH - \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\rangle$$
 (2-2)

$$C1-\left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\rangle -SO_2NH - \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\rangle$$
 (2-3)

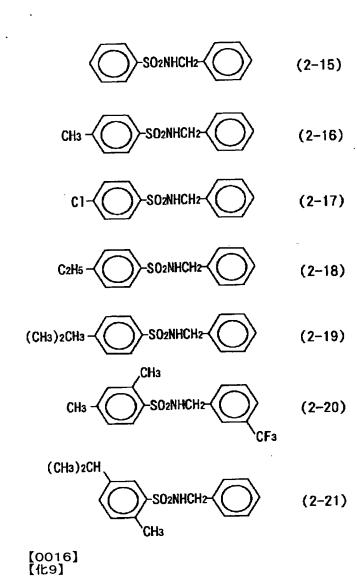
$$(CH3)2CH3 - \langle O \rangle - SO2NH - \langle O \rangle$$
 (2-5)

【0014】 【化7】

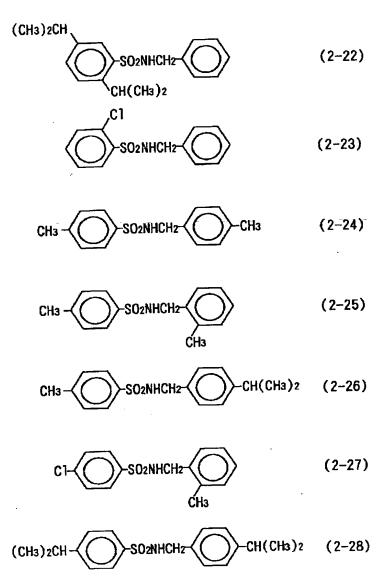


【0015】 【化8】

02/12/24 15:3



02/12/24 15:34



【0017】本発明において、一般式(2)で表される増感剤の含有量は、一般式(1)で表される顕色剤1部に対して0.01 部未満の場合は増感効果が充分ではなく、顕色剤1部に対して2部より多く含有させた場合も充分な発色濃度が得られない。従って、一般式(2)で表される増感剤は、一般式(1)で表される顕色剤1部に対して0.01~2部の割合で使用することが望ましい。

 使用してもよい。
【0025】本発明で使用するバインダーとしては、重合度が200~1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーブタジエン共重合体並びにエチルセルロール、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチルラール、ポリスチロースおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、ケマロ樹脂を例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水又は他の媒体中に乳化又はペースト状に分散した状態で使用し、要求品質に応じて併用することも出来る。【0026】また、本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性効果等を示す画像安定剤として、4、4′ーブチリデン(6ーtーブチルー3ーメチルフェノール)2、2′ージーtーブチルー5、5′ージメチルー4、4′ースルホニルジフェノール1、1、3ートリス(2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーシクロヘキシルフェニル)ブタン1、1、3ートリス(2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーシクロヘキシルフェニル)ブタン等を添加することもできる。 使用してもよい

ン等を添加することもできる。

泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。本発明の感熱記録体に使用する顕色剤及び染料の量、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、一般式(1)で表される顕色剤1部に対して、塩基性無色染料0.1~2部、一般式(2)で表される化合物0.01~2部、填料0.5~4部を使用し、バインダーは全固形分中5~25%が適当である。 【0028】上記組成から成る塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチック等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。さらに、保存性を高める目的で高分子物質等のオーバーコート層を感熱発色層上に設けることもできる。前述の有機顕色剤、塩基性無色染料並びに必要に応じて添加する材料はボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉砕機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、バインダー及び目的に応じて各種の添加材料を加えて強なとする。さらに、発色感度を高める目的で填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱層下に設けることもできる。 子物質等のアンダーコート層を感熱層下に設けることもできる。

[0029]

【実施例】以下に本発明の感熱記録体を実施例によって説明する。尚、説明中、部及び%は、特に断らない限り、それぞれ重量部及び重量%を表す。

【OO30】実施例1、2実施例1、2は、本発明の感熱記録体に、顕色剤として化合物(1-1)または(1-2)、塩基性無色 染料として3ージブチルアミノー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン(ODB-2)、増感剤として化合物(2-1)を使用した例である。下記配合の顕色剤の分散液(A液)と塩基性無色染料分散液(B液)及び増感剤分散液(C液)をそれぞれ別にサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。

A液(顕色剤分散液)

顕色剤 6. O部 10%ポリビニルアルコール水溶液 18. 8部 水 11. 2部 B液(塩基性無色染料分散液)

3-ジブチルアミノー6-メチルー7-アニリノフルオラン(ODB-2)

2. O部 10%ポリビニルアルコール水溶液 4. 6部 水 2. 6部 C液(増感剤分散液) 化合物(2-1) 4. O部 10%ポリビニルアルコール水溶液 18. 8部 水 11. 2部 次いで下記の割合で分散液を混合、 攪拌し、塗布液を調製した。

A液(顕色剤分散液) 36. 0部 B液(塩基性無色染料[ODB-2]分散液) 9. 2部 C液(増感剤[化合物(2-1)]分散 液) 34. 0部 カオリンクレー(50%分散液) 12. 0部上記各塗布液を50g/m²の基紙の片面に塗布した後、乾燥を行 い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500~600秒になるように処理し、塗布量6. 0g/m²の感熱記録体を 得た。

【0031】実施例3、4実施例3、4は、顕色剤として化合物(1-1)、塩基性無色染料として下記に示す塩基性無色染 料、増感剤として化合物(2-1)を使用した例である。 (塩基性無色染料)

ODB:3-ジェチルアミノー6-メチルー7-アニリノフルオラン(実施例3)

S-205:3-(N-エチルーN-イソアミルアミノ)-6-メチルーフ-アニリノフルオラン(実施例4)

実施例1と同様にして化合物(1-1)の顕色剤分散液及び化合物(2-2)の増感剤分散液を処理した。塩基性無色染料分散液(D液)は、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒径1ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。 D液(塩基性無色染料分散液)

前記の塩基性無色染料 2. 0部 10%ポリビニルアルコール水溶液 4. 6部 水 2. 6部 次いで下記の割合で分散液を 混合、攪拌し、塗布液を調製した。

A液(化合物(1-1)の顕色剤分散液) 36. O部 D液(塩基性無色染料分散液) 9. 2部 C液(増感剤[化合物(2-1)] 分散液) 34. 0部 カオリンクレー(50%分散液) 12. 0部上記各塗布液を50g/m²の基紙の片面に塗布した後、乾燥 を行い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500~600秒になるように処理し、塗布量6. 0g/m²の感熱記録 体を得た

【0032】実施例5~10実施例5~10は、顕色剤として化合物(1-1)、塩基性無色染料としてODB-2、増感剤として 化合物(2-2)、(2-6)、(2-8)、(2-10)、(2-15)、(2-16)をそれぞれ使用した例である。実施例1と同様にして化合物(1-1)の顕色剤分散液及びODB-2分散液を処理し、増感剤化合物はそれぞれ化合物(2-1)と同様にして分散液(E液)を得た。次いで下記の割合で分散液を混合、攪拌し、塗布液を調製した。 A液(化合物(1-1)の顕色剤分散液) 36. 0部 B液(塩基性無色染料[ODB-2]分散液) 9. 2部 E液(増感剤分散

液) 34. 0部 カオリンクレー(50%分散液) 12. 0部上記各塗布液を50g/m²の基紙の片面に塗布した後、乾燥を行 い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500~600秒になるように処理し、塗布量6. 0g/m²の感熱記録体を 得た。

【0033】比較例1実施例1と同様の操作を行った。但し、発色層の形成において、実施例1で用いた分散液Cを混合しな かった。

比較例2実施例1と同様の操作を行った。但し、分散液Cの調製に当たり、化合物(2-1)の代わりにp-ベンジルビフェ ニル(PBB)を用いた。

比較例3、4比較例3、4は、実施例1で用いた顕色剤としての化合物(1-1)を、下記の化合物に置き換えた以外は、実 施例1と同様の操作を行った。 BPA: 4, 4'ーイソプロピリデンジフェノール(比較例3) D-8: 4ーヒドロキシー4'ーイソプロポキシジフェニルスルホン(比較例4)

以上の実施例及び比較例の組成を表1にまとめて示す。

[0034] 【表1】

| | 顕色剤 | 染料 | 增感剤 |
|-------|-----------|-------|------------|
| 実施例1 | 化合物(1-1) | ODB-2 | 化合物 (2-1) |
| 実施例2 | 化合物 (1-2) | ODB-2 | 化合物 (2-1) |
| 実施例3 | 化合物(1-1) | ODB | 化合物 (2-1) |
| 実施例4 | 化合物(1-1) | S-205 | 化合物 (2-1) |
| 実施例5 | 化合物 (1-1) | ODB-2 | 化合物 (2-2) |
| 実施例 6 | 化合物(1-1) | ODB-2 | 化合物 (2-6) |
| 実施例7 | 化合物 (1-1) | ODB-2 | 化合物 (2-8) |
| 実施例8 | 化合物(1-1) | ODB-2 | 化合物 (2-10) |
| 実施例9 | 化合物(1-1) | ODB-2 | 化合物 (2-15) |
| 実施例10 | 化合物 (1-1) | ODB-2 | 化合物 (2-16) |
| 比較例1 | 化合物(1-1) | ODB-2 | |
| 比較例2 | 化合物(1-1) | ODB-2 | PBB |
| 比較例3 | BPA | ODB-2 | 化合物 (2-1) |
| 比較例4 | D-8 | ODB-2 | 化合物(2-1) |

【0035】 <感熱記録体の評価>作製した感熱記録体について、大倉電気社製のTH-PMD(感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着)を用い、印加エネルギー0.30及び0.38mj/dotで印字した。記録部の記録濃度は、マクベス濃度計(RD-914、アンバーフィルター使用)で測定した(表1及び表2参照)。 <耐可塑剤性の評価>紙管に塩ビラップ(三井東圧製ハイラップKMA)を1重に巻き付け、この上に前記プリンター(0.38mj/dot)により記録した感熱記録体を貼り付け、更にこの上に塩ビラップを3重に巻き付けたものを40℃24時間放置した後、画像部のマクベス濃度を測定した。これらの評価結果を表2に示す。 [0036]

| | 記録濃度 | | 試験後の記録濃度 |
|-------|------------|------------|----------|
| | 0.30mj/dot | 0.38mi/dot | |
| 実施例1_ | 0.83 | 1.31 | 1.23 |
| 実施例2 | 0.76 | 1.29 | 1.21 |
| 実施例3 | 0.81 | 1.30 | 1.17 |
| 実施例4 | 0.80 | 1.24 | 1.15 |
| 実施例 5 | 0.74 | 1.30 | 1.21 |
| 実施例6 | 0.75 | 1.25 | 1.07 |
| 実施例7 | 0.76 | 1.27 | 1.05 |
| 実施例8 | 0.74 | 1.24 | 0.98 |
| 実施例 9 | 0.76 | 1.27 | 1.18 |
| 実施例10 | 0.82 | 1.29 | 1.18 |
| 比較例1 | 0.18 | 0.66 | 0.60 |
| 比較例2 | 0.55 | 0.96 | 0.75 |
| 比較例3 | 0.77 | 1.34 | 0.04 |
| 比較例4 | 0.76_ | 1.35 | 0.05 |

【0037】前記の表1及び表2から明らかなように、一般式(1)で表される化合物を顕色剤とする場合、一般式(2)で表される化合物を併用すると高い記録感度が示される。一方、他の増感剤を用いた比較例2では、充分な発色能力が得られておらず、一般式(2)で表される化合物が顕著な増感効果を有することがわかる。また、他の顕色剤を用いた比較例3、4で見られる、塩ビラップに含有される可塑剤に接触による記録画像の劣化は、一般式(1)で表される化合物を顕色剤とした場合、殆どみられない。

[0038]

【発明の効果】本発明の感熱記録体は、顕色剤として前記一般式(1)で表されるウレタンウレア化合物を用いた場合に、前記一般式(2)で表される化合物を増感剤として含有することによって、一般式(1)の特徴である可塑剤性などの画像安定性を維持しつつ、発色感度が高く記録画像が良好なものとなっている。従って、横点なストギーでも高感度で鮮 明な画像が得られるので高速印刷や印加エルルギーの小さい機器にも適し実用性が高い。